

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Patent application publication (JP-B) number: 6-82226

(24) (44) Date of publication of application publication: 19.10.1994

(51) Int. Cl.

G03G 9/08

(21) Application number: 80282017

(22) Date of filing: 17.12.85

(71) Applicant: CANON INC

(72) Inventor:
SAKASHITA KIICHIRO
KUKIMOTO TSUTOMU
TAKAGI SEIICHI
IMAI EIICHI

(54) ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING
TONER

(57) Abstract

PURPOSE: To obtain a toner unlikely to scratch a photosensitive body by dispersing polyalkylene having an average particle diameter of $\leq 3.0\mu\text{m}$ into the toner.

CONSTITUTION: Since the polyalkylene particles are dispersed into the toner in a phase-separated state, and the toner particles themselves have moderate abrasivity, they can remove low-resistance matters, paper dust, and

the like attached to the surface of the photosensitive body without scratching it. The polyalkylene particles have an average particle diameter of $\leq 3\mu\text{m}$, preferably, $\leq 2\mu\text{m}$ and the toner has a kinetic friction coefficient of 0.15W0.65, preferably, 0.20W0.5, thus permitting the low-resistance matters and the toner remaining on the photosensitive body after transfer of the toner image to be removed without scratching it, and the toner to be prevented from attaching and melt attaching to the photosensitive body.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-82226

(24)(44)公告日 平成6年(1994)10月19日

(51)Int.Cl.⁵

G 0 3 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/08

3 7 2

発明の数1(全 9 頁)

(21)出願番号 特願昭60-282017

(22)出願日 昭和60年(1985)12月17日

(65)公開番号 特開昭62-143061

(43)公開日 昭和62年(1987)6月26日

(71)出願人 999999999

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 坂下 喜一郎

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 久木元 力

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 高木 誠一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 荻上 豊規

審査官 菅野 芳男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 画像形成方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面硬度10~100gを有するOPC感光体に静電荷像を形成し、結着樹脂成分100重量部に対して、平均粒径が3.0μm以下であるポリアルキレンを1~20重量部分散して含有しているトナーで、静電荷像を現像してトナー像を形成し、

OPC感光体上のトナー像を転写材へ転写し、転写材上のトナー像を定着して定着画像を形成し、転写工程後のOPC感光体表面をクリーニングした後に現像工程をおこなうことを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】トナーの動摩擦係数が0.15~0.65の範囲にある特許請求の範囲第1項に記載の画像形成方法。

【請求項3】トナーに、シリコンオイル処理されたシリカ微粉体が外添混合されている特許請求の範囲第1項または第2項に記載の画像形成方法。

2

【発明の詳細な説明】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録法などにおいて形成される静電荷像を現像するのに用いるトナーを使用する画像形成方法に関する。

【従来技術の説明】

従来から電子写真法、静電印刷法、静電記録法などとして知られている画像形成法においては、いずれも形成された静電荷像をトナーと呼ばれる着色微粉末を用いて可視化する工程を含んでいる。例えば、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報に記載されている如く、多種の方法が知られているが、一般には、光導電性物質を利用した感光体表面に種々の方法によって静電荷像を形成し、次いで該静電荷像をトナーにより現像し、必要に

応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、加圧等により定着して複写物を得るものである。

このうち、転写工程を有する装置の場合には、転写シートに転写されなかつた感光体上の残余のトナーを除去し、感光体を繰り返し使用するのが通常である。

感光体上の残余のトナーを除去する方法としては、ブレードクリーニング方式、フアーブラシクリーニング方式、磁気ブラシクリーニング方式など感光体にクリーニング部材を接触させて行なうのが一般的である。この場合、クリーニング部材は適当な圧力で感光体に圧接しているため、繰り返し使用している間に感光体に傷がついたり、トナーが固着する現象が発生する。このトナーが感光体に固着する現象を回避するために、特開昭48-47345号公報においてトナー中に摩擦減少物質と研磨物質の双方を添加することが提案されている。この方法は、確かにトナー固着現象を回避するには有効であるが、次の欠点を持っている。

すなわち、トナー固着現象を回避しうる程度に摩擦減少物質を添加すると、繰り返しの使用によつて感光体表面に生成もしくは付着する紙粉、オゾン付加物などの低電気抵抗物質の除去が行なわれにくくなり、特に高温高湿の環境下において感光体上の潜像が低電気抵抗物によつて著しく損なわれるという欠点がある。また摩擦減少物質と研磨物質それぞれの添加量が微妙であり、安定した特性を有するトナーを得るのが難しいという問題点がある。

一方、最終工程であるトナー像を紙などのシートに定着する工程に関しては種々の方法や装置が開発されている。現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

加熱ローラーによる圧着加熱方式はトナーに対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行なうものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行なうことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら、上記方法では、熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着・転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが熱ローラー定着方式の必須条件の1つとされている。

こうしたことから、特開昭49-65231号公報、同50-27546号公報および同55-153944号公報等において、トナー中にボリアルキレンを含有せしめることにより、オフセットを防止した熱ローラー定着用トナーが提案されている。

しかし、熱ローラー定着におけるオフセットの防止に有効であるボリアルキレンを含有した種々のトナーについて検討したところ、本発明者らは、前述したクリーニングにかかわるいくつかの問題点、即ち、感光体を傷つけやすい点、感光体上にトナーが固着しやすい点、感光板上の潜像が乱れやすい点等は、トナー中にある種のボリアルキレンが含有されている時に顕著になることを見出した。

〔発明の目的〕

10 本発明は、従来のトナーにかゝわる各種問題点を解決すべく鋭意研究した結果完成に至つたものであつて、本発明の主たる目的は、感光体に傷をつけにくいトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高温高湿環境下においても潜像の乱れを生じないトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

本発明の更に他の目的は、転写後感光体上に残存するトナーのクリーニングが容易で、かつ安定したトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

20 本発明の別の目的は、感光体へのトナーの付着および融着を防止し、複写画像へのスジ状または点状の汚染を生じないトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

本発明の更に別の目的は、現像機スリーブの汚染を防止し、連続多数枚複写しても画像濃度の低下を生じないトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

本発明のもう1つの別の目的は、特に熱ローラー定着方式に適用した場合良好な定着性と良好な耐オフセット性を発揮するトナーを使用する画像形成方法を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは、上記の本発明の目的を達成するため、鋭意研究する過程で、トナー中に含有せしめるボリアルキレンは、普通ではトナー結着樹脂と相溶しなく、ために結着樹脂中に粒状乃至球形の形態で相分離した状態で存在していること、そして、ボリアルキレン自体の有する熔融粘度、融点、および結着樹脂と混合して熔融混練する際の混練条件等により、相分離したボリアルキレンの分散状態が変化し、この分散状態の変化が、トナーの表面性や荷電性に大きな影響を及ぼすことを見出し、この知見を考慮に入れて更に鋭意研究した結果、トナー粒子中にボリアルキレンの粒子径を制御して分散して含有せしめた場合、従来のトナーにかゝる前述のクリーニング上の各種問題点が一挙に解決できることを見出すに至り、これに基づいて本発明を完成せしめた。

40 即ち、本発明は、表面硬度10~100gを有するOPC感光体に静電荷像を形成し、結着樹脂成分100重量部に対して、平均粒径が3.0 μ m以下であるボリアルキレンを1~20重量部分散して含有しているトナーで、静電荷像を現像してトナー像を形成し、

OPC感光体上のトナー像を転写材へ転写し、転写材上のトナー像を定着して定着画像を形成し、転写工程後のOPC感光体表面をクリーニングした後に現像工程をおこなう

ことを特徴とする画像形成方法に関する。

本発明において使用するトナーは、トナー中にポリアルキレンが相分離状態で分散しているため、トナー粒子自体が適度の研摩性を有しており、その研摩力により、適度な表面硬度を有する感光体に傷をつけることなく、感光体上の低抵抗物質および紙粉等を除去することができるものである。また、前記のごときポリアルキレンを分散せしめたトナーは、感光体との相互作用による適当な非接着性を実現し、感光体表面に傷をつけることなく、転写後に残存するトナーを除去することを可能とし、感光体上への強固なトナーの付着及び融着を防止できるものである。そして、これらの効果を発揮するのに必要なことは、トナー中に分散せしめるポリアルキレンの平均粒径を $3\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $2\mu\text{m}$ 以下とすることである。

即ち、分散せしめるポリアルキレンの平均粒径が $3\mu\text{m}$ よりも大きい場合は、感光体表面に傷をつけやすくなり、該傷が原因となつて、特に高温高湿な条件下では、画像流れが生じやすくなる。また、連続使用試験においては、感光体の摩耗を生じ、画像濃度の低下をきたすこととなる。さらに、トナー粒子表面にポリアルキレンの粒子が多く露出し、トナー表面での組成が不均一となり、その結果、トナーの電荷分布が広がって、カブリが発生しやすくなる。

本発明におけるポリアルキレンの平均粒径の測定は次のようにして行なうことができる。

すなわち、トナーをエポキシ系の結着樹脂で混合固化し、ミクロトームにて薄片とし、透過型偏光顕微鏡で観察することで、相分離したポリアルキレンの粒を見ることができる。本発明者らは、粒の切断箇所による誤差を最小とするため、10点を測定し、大きい値5点の平均をもつて平均粒径とした。

また、別の方法によれば、トナーをポリアルキレンが溶融しない $50\sim 100^{\circ}\text{C}$ で固化させ、その固化物の切断面を反射型顕微鏡で見ることによつても、ポリアルキレンの相分離した粒を見ることができる。平均粒径は、前述と同様に測定した。いずれの方法でも測定値に大きな違いはなかった。さらに、本発明においては、トナーの動摩擦係数が、 $0.15\sim 0.65$ 、特に $0.20\sim 0.50$ であるのが良い。

上記の摩擦係数は以下のように測定された値を以つて定義する。即ち、例えば、HEIDON14型表面性測定機（新東化学製）のサンプル台に、OPC感光体の表面層に相当する硬度 20g のスチレン-メチルメタクリレート樹脂製の平膜を固定する。この平膜に 45° の角度に保つたポリウレタンゴム製ブレード（厚さ $2\text{mm}\times$ 幅 $10\text{mm}\times$ 長さ 50mm に

上方より、 100g 荷重をかけ、サンプル台を $50\text{mm}/\text{min}$ の速度で動かかし、平膜上に置いた 0.50g のトナーを平膜上に均一に塗布する。次いで、上記のトナー層に石英製の直径 15mm の円盤を介して、垂直荷重 100g をかけ、サンプル台を $50\text{mm}/\text{min}$ の速度で動かして、この時に発生する静・動摩擦抵抗力を測定し、静・動摩擦係数を算出する。動摩擦係数が $0.15\sim 0.65$ であるトナーを用いた場合、感光体を傷つけず、かつ、トナー粒子自体に付与された研摩効果が十分に発揮されるため、クリーニングブレードにおいて感光体上の低抵抗物質や付着トナーを除去した場合に、潜像の乱れやクリーニング不良をおこすことがないものである。さらにトナーの動摩擦係数が $0.15\sim 0.65$ である場合には、トナーと現像機スリーブとの接触が適度であり、トナーによるスリーブの汚染がおこらず、耐久時、特に、高温高湿環境下における耐久画像濃度が安定する。動摩擦係数が 0.65 をこえた場合には、感光体表面に傷をつけやすくなり、また、トナーと感光体との接着性が増加して十分なクリーニングが行なわれないこととなる。また、動摩擦係数が 0.15 未満である場合には、トナーの有する研摩効果が不充分である。

上記の特定の範囲の動摩擦係数を有するトナーとするには、トナーの構成成分として特にポリアルキレンが重要である。

本発明者らは、特定の範囲の重量平均分子量を有し、かつ、沸点 n -ヘキサン抽出分がある特定の範囲のポリアルキレンが好ましいことを見出し、それらをコントロールすることで、本発明の目的をさらに効率的に達成しうることが判明したものである。

すなわち、本発明のトナーに含有せしめるポリアルキレンとしては、重量平均分子量 $\Delta\overline{M_w}\nabla$ が $3000\sim 80000$ かつ、沸点 n -ヘキサン抽出分が $5\sim 60\%$ であり、特に前述の効果を発揮せしめるためには、好ましくは、重量平均分子量 $\Delta\overline{M_w}\nabla$ が $5000\sim 60000$ かつ、沸点 n -ヘキサン抽出分が $10\sim 45\%$ が良い。

なお、重量平均分子量 $\Delta\overline{M_w}\nabla$ の測定法としては、種々の方法があり、測定法により若干の相異が生じる。本発明ではGPCのクロマトグラムを用いて測定した。

即ち、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）を用いて、温度 135°C で、溶媒として O -ジクロロベンゼン（ 0.1% アイオノール添加）を使用して、測定流量 $1.0\text{ml}/\text{min}$ の流速で、濃度が 0.1 重量%の試料溶液を $400\mu\text{l}$ 注入する。試料の分子量測定にあたり、単分散ポリスチレン標準試料により作成した検量線を使用する。カラムは特に限定しないが、例えばシヨードツクス製A-80M等がある。

また、本発明での沸点 n -ヘキサン抽出分とは、沸点 n -ヘキサンに対して可溶性ポリマー部分の割合で、以下のように測定する。

即ち、ポリマーの一定重量（ $W_0\text{g}$ ）を秤り取り、ソックスレー抽出器等の抽出手段を用いて、その重合体中の沸

点n-ヘキサンによる可溶分を取り除き、さらに抽出されずに残った試料を乾燥後、秤量する(W_2 g)。抽出分は、 $W_1 - W_2 / W_1 \times 100$ (%) として計算される。

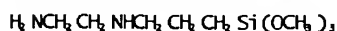
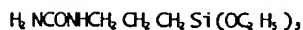
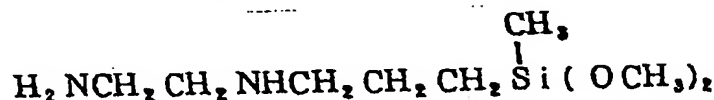
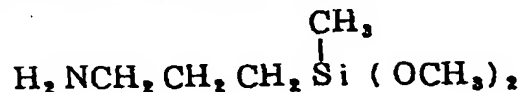
上記ポリアルキレンとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリヘキセン等およびエチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体等の共重合体、さらに、これ等とヘキサンなどとの三元共重合体、さらにまた、これ等の熱変性物が挙げられる。なかでも特にポリプロピレンおよびその熱変性物が効果的である。

これ等のポリアルキレンはトナーの結着樹脂成分100重量部に対して、1~20重量部、好ましくは1~10重量部含有せしめる。この範囲の量のポリアルキレンをトナー中に含有せしめることにより、トナー表面の凹凸およびトナーの硬度が適度となり、感光体を傷つけずに、かつ適度な研磨性をトナーに保持せしめることができ、先述のような潜像の乱れや、感光体上の付着物による画像汚染を防止することができるものである。

さらに本発明のトナーに、窒素吸着法によるBET比表面積が $0.5 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ の非磁性無機微粉体を添加することが好ましい。というのは、このような微粉体の添加により、先述の潜像の乱れが軽減されるからである。それはこのような微粉体は大きな比表面積を持つているために、前述のドラム上に付着する低抵抗物質をその表面に吸着もしくは付着せしめて除去することができるためである。このような非磁性無機微粉体としては、例えば、アルミナ、二酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレイ、雲母、ケイ灰土、ケイソウ土、炭化ケイ素、各種無機酸化物顔料、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ微粉体などの粉末乃至粒子が挙げられるが、チタン酸金属塩、炭化ケイ素、酸化セリウム、シリカ微粉体が特に好ましい。

前記シリカ微粉体はSi-O-Si結合を有する微粉体であつて、乾式法で製造したもの及び湿式法で製造したもののいずれも含まれる。

また、ここでいうシリカ微粉体には、無水二酸化ケイ素*40



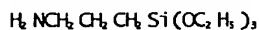
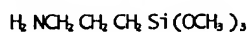
* (シリカ) の他、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸亜鉛などのケイ酸塩をいずれも適用できる。その粒径は平均の一次粒径として、 $0.01 \sim 2 \mu$ の範囲内である事が望ましい。又、85重量パーセント以上の SiO_2 を含むものが望ましい。

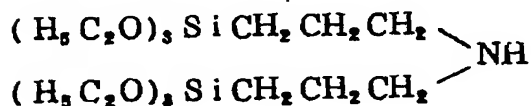
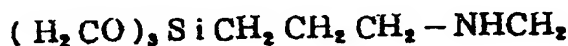
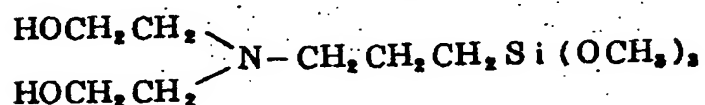
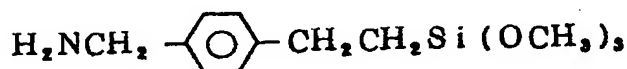
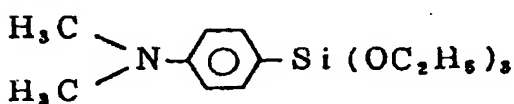
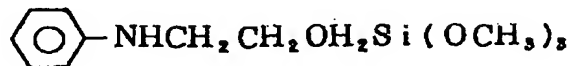
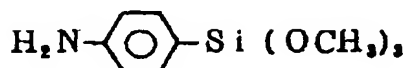
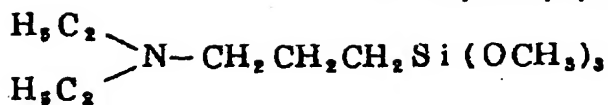
これらのシリカ微粉体としては、具体的には、種々の市販のシリカがあるが、表面に疎水基を有するものが好ましく、例えば、R-972 (アエロジル社製)、タラノックス500 (タルコ社製)、その他シランカツブリング剤、チタンカツブリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイル等で処理されたものなどがよい。特に、トナーが正帯電性のトナーの場合には正帯電性のシリカ微粉体が、トナーが負帯電性の場合には負帯電性のシリカ微粉体を用いることが、好ましい。さらに該正帯電性又は負帯電性シリカ微粉体は、そのトリボ電荷量の絶対値は、下記の測定により測定による値が $10 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上が好ましく、特に $30 \mu\text{C}/\text{g}$ 以上が好ましい。

10 以下に正帯電性シリカ微粉体を一例として用い、トリボ電荷値および正帯電性の定義について説明する。

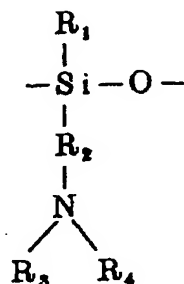
正帯電性のシリカ微粉体とは、以下のように定義する。すなわち、 25°C $50 \sim 60\%$ RHの環境下に1晩放置されたシリカ微粉体2gと200~300メツシユに主体粒度を持つ、樹脂で被覆されていないキヤリアー鉄粉 (例えば、日本鉄粉社製EFV200/300) 98gとを前記環境下でおよそ200c.c.の容積を持つアルミニウム製ボツト中で十分に (手に持つて上下におよそ50回振とうする) 混合し、400メツシユスクリーンを有するアルミウム製のセルを用いて通常のブローオフ法による、シリカ微粉体のトリボ電荷量を測定する。この方法によつて、測られたトリボ電荷が正になるシリカ微粉体を正帯電性のシリカ微粉体と定義する。

このような正帯電性のシリカ微粉体を得るためには、アミンを含有するカツブリング剤ないしはシリコンオイルで処理するのがよい。そのような処理剤としては、例えば、



(OCH₃)₃,* * H₃COCH₂CH₂NHCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃,H₃CNHCH₂CH₂CH₂Si(OC₂H₅)₃,H₃CN(CH₂CH₂NH)₂CH₂CH₂CH₂Si(OCH₃)₃,H₃C-NHCONHC₂H₅Si(OCH₃)₃,

などのアミノシランカップリング剤、一般に次式の側鎖にアミンを有する変性シリコンオイルなどが用いられる。



(ここで、R₁は水素、アルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表わし、R₂はアルキレン基、フェニレン基を表わし、R₃、R₄は水素、アルキル基或いはアリール基を表わす。ただし、上記アルキル基、アリール基、アルキレン基、フェニレン基はアミンを含有していても良いし、また帯電性を損ねない範囲でハロゲン等の置換基を有していても良い。)

そのようなシリコンオイルとしては、例えば以下のものがある。

商品名	25℃における 粘度(cps)	アミン 当量
SF8417(トーレ・シリコン社製)	1200	3500
KF 393(信越化学社製)	60	360
KF 857(信越化学社製)	70	830

11

商品名	25℃における 粘度(cps)	アミン 当量
KF 860(信越化学社製)	250	7600
KF 861(信越化学社製)	3500	2000
KF 862(信越化学社製)	750	1900
KF 864(信越化学社製)	1700	3800
KF 865(信越化学社製)	90	4400
KF 369(信越化学社製)	20	320
KF 383(信越化学社製)	20	320
X-22-3680(信越化学社製)	90	8800
X-22-380D(信越化学社製)	2300	3800
X-22-3801C(信越化学社製)	3500	3800
X-22-3810B(信越化学社製)	1300	1700

なお、本発明中のアミン当量とは、アミン1個あたりの当量(q/eqiv)で、分子量を1分子あたりのアミンの数で割った値である。

好ましい正帯電性あるいは負帯電性シリカ微粉体は、メタノール滴定試験によつて測定された疎水化度が30~80の範囲の値を示すものが良いがこの様に疎水化処理するには、従来公知の疎水化方法が用いられ、シリカ微粉体と反応あるいは物理吸着する有機ケイ素化合物などで処理することによつて付与される。好ましい方法としては、シリカ微粉体を前記したシランカップリング剤等の処理剤で処理した後、あるいはシランカップリング剤等の処理剤で処理すると同時に有機ケイ素化合物で処理する。

その様な有機ケイ素化合物の例は、ヘキサメチルジシラン、トリメチルシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、アリルジメチルクロロシラン、アリルフエニルジクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ブロムメチルジメチルクロロシラン、 α -クロロエチルトリクロロシラン、 ρ -クロロエチルトリクロロシラン、クロルメチルジメチルクロロシラン、トリオルガノシリルメルカプタン、トリメチルシリルメルカプタン、トリオルガノシリルアクリレート、ビニルジメチルアセトキシシラン、更に、ジメチルエキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフエニルジエトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、1,3-ジビニルテトラメチルジシロキサン、1,3-ジフエニルテトラメチルジシロキサン、および1分子当り2から12個のシロキサン単位を有し末端に位置する単位にそれぞれ1個宛のSiに結合した水酸基を含有するジメチルポリシロキサン等がある。これらは1種あるいは2種以上の混合物で用いられる。

なお、ここでメタノール滴定試験は疎水化された表面を有するシリカ微粉体の疎水化度の程度を確認する実験的試験である。

処理されたシリカ微粉体に疎水化度を評価するために本明細書において規定される“メタノール滴定試験”は次

12

の如く行なう。供試シリカ微粉体0.2gを容量250mlの三角フラスコ中の水50mlに添加する。メタノールをビューレットからシリカの全量が湿潤されるまで滴定する。この際、フラスコ内の溶液はマグネチックスターラーで常時攪拌する。その終点はシリカ微粉体の全量が液体中に懸濁されることによつて観察され、疎水化度は終点に達した際のメタノールおよび水の液状混合物中のメタノールの百分率として表わされる。

また、これらのシリカ微粉体の適用量は現像剤重量に対して、0.01~20%のときに効果を発揮し、特に好ましくは0.1~3%添加した際に優れた安定性を有する正あるいは負の帯電性を示す。添加形態について好ましい態様を述べれば、現像剤重量に対して0.01~3重量%の処理されたシリカ微粉体がトナー粒子表面に付着している状態にあるのがよい。

本発明のトナーの結着樹脂としては、ポリスチレン、ポリパークロルスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-パークロルスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エチル共重合体、スチレン- α -クロロメタアクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ポリアマイド、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、フェノール樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックス、カルナバワックスなどが単独或いは混合して使用できる。

また、本発明のトナーに用いる着色材料としては、従来公知のカーボンブラック、銅フタロシアニン鉄黒などが使用でき、従来公知の正あるいは負の荷電制御剤全てが本発明のトナーに用いることができる。

さらに、本発明のトナーを磁性トナーとして用いる場合には、着色剤としての機能を兼ねそなえる場合もあるが、磁性体微粒子を含有せしめることもできる。該磁性体微粒子としては、磁場の中に置かれて磁化される物質

が用いられ、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性金属の粉末もしくはマグネタイト、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、フェライトなどの合金や化合物が使用できる。

前述した本発明の効果を充分に発揮せしめるためには、これらの磁性体微粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が $2\sim 20\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $2.5\sim 12\text{m}^2/\text{g}$ 、さらにモース硬度が $5\sim 7$ の磁性粉が好ましい。又、磁性粉の含有量はトナー重量に対して $10\sim 70$ 重量%がよい。

さらに本発明のトナーには必要に応じて、潤滑剤、導電性付与剤、定着助剤などの例えば、ポリテトラフルオロエチレン粉、ポリフッ化ビニリデン粉、高級脂肪酸の金属塩、カーボンブラック、導電性酸化錫、などを添加してもよい。

さらに本発明のトナーは体積固有抵抗が $10^9\ \Omega\text{cm}$ 以上、特に $10^{12}\ \Omega\text{cm}$ 以上であるのがよい。ここで言う体積固有抵抗は、トナーを $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧で成型し、これに $100\text{V}/\text{cm}$ の電界を印加して、印加後1分を経た後の電流値から換算した値として定義される。

本発明のトナーは、必要に応じて、鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト粉などのキャリア粒子と混合し、いわゆる二成分系現像剤としても使用できる。本発明のトナーの製造にあたっては、熱ロール、ニーダー、エクストルuder等の熱混練機によつて構成材料を良く混練した後、機械的な粉碎、分級によつて得る方法、あるいは結着樹脂溶液中に材料を分散した後、噴霧乾燥することにより得る方法、あるいは、結着樹脂を構成すべき単量体に所定材料を混合して乳化懸濁液とした後に重合されたトナーを得る重合法トナー製造法等、それぞれの方法が応用出来る。

一方、本発明のトナーを用いて、先述の本発明の目的を効率的に達成するためには、使用するOPC感光体の表面硬度は以下に示す方法で測定して $10\sim 100\text{q}$ であることが望ましい。硬度が小さい場合には、OPC感光体に傷がつきやすくなりその傷の部分から、高湿時における潜像の乱れが発生したり、又クリーニングされないトナーが発生したりする。又硬度が大きすぎる場合はOPC感光体表面に生成する低抵抗物質を除去できなくなり、高湿時に潜像の乱れを生ずる。

上記硬度は以下のようにして測定する。

一例としてOPC感光体を測定する場合について述べる。OPC感光体を、HEIDON14型表面性測定機（新東科学製）のサンプル台に固定し、OPC感光体にダイヤモンド製針（円錐形で、円錐角が 90° 。但し、先端が直径 0.01mm の半球状になっている。）を介して、垂直荷重 $x\text{q}$ をかけ、サンプル台を $50\text{mm}/\text{min}$ の速度で動かし、OPC感光体表面に傷をつける。この傷の幅を、例えば微小硬度計MK-F（明石製作所製）付属の顕微鏡を用いて測る。

上記の操作を、荷重 $x\text{q}$ を例えば 10q 、 15q 、 20q 、 25q 、 30q 、 35q 、 40q 、…と換えてくり返し行ない、傷幅と荷重との直線関係より、 50μ の傷をつける荷重を算出し、OPC

感光体の硬度とする。ここでOPC感光体がドラムの場合には、ドラムの軸方向に傷がつけられるように、OPC感光体をサンプル上にセットすることが必要である。

本発明のトナーは種々の現像方法に適用しうる。例えば、磁気ブラシ現像方法、カスケード現像方法、米国特許第3,909,258号明細書に記載された導電磁性トナーを用いる方法、特開昭53-31136号公報に記載された高抵抗磁性トナーを用いる方法、特開昭54-42141号公報、同55-18656号公報、同54-43027号公報などに記載された方法、ファアブラシ現像方法、パウダークラウド法、インプレッション現像法などがある。

また、本発明のトナーを用いた場合のクリーニング方法としてはブレードクリーニング方式、ファアブラシクリーニング方式、磁気ブラシクリーニング方式等が用いられるが、本発明のトナー及び感光体との優れた組合せとしてブレードクリーニング方式が好ましい。又、クリーニング工程に至る直前において必要に応じてトナークリーニングを容易にするために除電工程等を設けてもよい。

第1図、第2図に、ブレードクリーニング方式を用いたクリーニング装置の1例を示す。

図において、1は感光体を示し、この感光体は図中に矢印で示す方向に回転している。感光体1の表面には周知の方法で静電潜像が形成され、トナーによつて該潜像が鏡面化され、この鏡面像は転写材に転写される。転写後に感光体1上に残留するトナー2を除去するために、クリーニング装置7を設ける。第1、2図で示すクリーニング装置は感光体1上のトナー2を掻き落とすように、感光体の表面に当接するクリーニング部材8と、該クリーニング部材8により感光体1から脱離したトナーを捕集する捕集部材9を備えている。一般に捕集部材9を感光体の表面に当接するように配置し、クリーニング部材8によつて掻き落としたトナーがクリーニング装置の外に飛散するのを防止する。

クリーニング部材8はウレタンゴムの如きJIS-A硬度 $60^\circ\sim 80^\circ$ の弾性ゴムブレードが好ましく、感光体1とは第1図、第2図のように角度をかせて当接することができる。この時の当接する圧力は第1図のような場合は $5\sim 20\text{q}/\text{cm}^2$ とし、第2図のような場合は、 $30\sim 40\text{q}/\text{cm}^2$ とするのが好ましい。

【実施例】

以下、実施例および比較例を用いてより詳しく本発明を説明するが、本発明はこれらによつて限定されるものではない。なお、各例における部数はすべて重量部である。

実施例1

スチレン-ブチルメタクリレート-ジメチルアミノエチルメタクリレート（重量比7:2.5:0.5）共重合体 100部
マグネタイト（BET比表面積 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、モース硬度5.5 40部
ポリプロピレン（ $\Delta\text{MW}\nabla=15,000$ 沸点 $n\text{-ヘキサン}$ 抽

出分29%) 3部
を混合し、二軸押出機において、設定温度を150°C、吐出量100kg/Hr、主軸回転数50rpmで熔融混練する。ハンマーミルにて、粗粉碎したのち、微粉碎し、次いで、風力分級機を用いて分級し、体積平均粒径が約12 μ mの黒色トナーを得た。得られたトナーの動摩擦係数は0.31であり、このトナー中のポリプロピレン分散粒子の平均粒径は1.5 μ mであつた。

一方、DSCによつて測定したT_gが80°C以上のメタクリル酸メチル-スチレン（重量比9:1）共重合体からなる電荷輸送層を有する積層型OPC感光体を導電性シリンダー上に作成し感光ドラムを得た。この感光体の硬度は21qであつた。

得られた感光ドラムに線表面速度66mm/secで-6KVのコロナ放電により、一様に帯電を行ない、次いで原画像照射し、潜像を形成する。この潜像を第1図に示すようなスリーブ径50mm、スリーブ表面磁束密度700ガウス、磁極数12、ブレードスリーブ間隙0.5mmのスリーブ回転マグネット回転型現像器を感光ドラム表面とスリーブ表面間距離を0.2mmに設定して、スリーブ表面に-100Vのバイアス電圧を印加し前記トナーを用いてスリーブ上に形成される現像剤層を感光ドラムに接触させて現像し、次いで転写紙の背面より、-7KVのコロナを照射しつつトナー像を転写し、加熱ロールで定着した。

一方、ドラム上の転写残留のトナーは第2図に示すようなクリーニング装置を用いてクリーニングをした。この時ブレードはJIS-A硬度65°ウレタンゴムを用い、感光ドラムとは線圧15q/cmの圧力で当接させた。

通常的环境下で1万枚のランニングテストを行つたがクリーニング不良はみられず、画像濃度の安定した像乱れのない良好な画像が得られた。ランニングテスト終了後感光体を取り出し観察したところ損傷及びフィルミングは実質的に認められず、転写後残存していたであろうトナーが十分クリーニング除去されていた。

さらに同様な実験を30°C90%RH的环境下と15°C10%RH的环境下で実施したところ、同様に良好な結果を得た。

実施例2

乾式法で合成されたシリカ微粉体（比表面積およそ130m²/g）100重量部を攪拌しながら側鎖にアミンを有するシリコーンオイル（25°Cにおける粘度70cps、アミン当量830）12重量部を噴霧し、温度をおよそ250°Cに保持して60分間で処理した。生成した処理シリカのトリボ電荷量は+130 μ C/qであつた。このシリカの硬度は、モースかたさで6.0であつた。

実施例1の黒色トナー100重量部に上記の側鎖にアミンを有するシリコーンオイルで処理したシリカ微粉体0.4重量部を添加しトナーとした。このトナー中のポリプロピレンの分散粒子の平均径は0.15であつた。また、このトナーの動摩擦係数は0.30であつた。

得られたトナーを用いて、実施例1と同様にして複写画

像を得たところ、鮮明な画像が得られた。さらに、1万枚のランニングテストを行ない、画像濃度の安定した、像乱れのない良好な画像が得られた。同様な実験を30°C90%RH・15°C10%RH的环境下で実施したがやはり同様に良好な結果を得た。この時テスト後の積層型OPC感光体表面は新品とほぼ同じようにきれいな状態であり、実施例1よりも好な状態を維持していた。

実施例3

スチレン-ブチルメタクリレート共重合体 100部
ニグロシン 3"
カーボンブラック 5"
ポリプロピレン（ $\Delta M \bar{w} \nabla = 29,000$ 沸点n+ヘキサン抽出分12%） 2部

を混合し、実施例1と同様にして黒色トナーを得た。このトナー中のポリプロピレン分散粒子の平均粒径は1.9 μ mであつた。このトナーの動摩擦係数を測定すると0.39であつた。

このトナー10重量部と鉄粉（日本鉄粉製・商品名EFV250~400）95重量部を混合して現像剤を作成し市販の2成分磁気ブラシ現像器を使っている複写機に適用し、クリーニング装置は第2図のようにブレードの当接角度を変え線圧を70q/cmとしその他は実施例1と同様にしたところ、鮮明な画像が得られた。さらに、1万枚のランニングテストを行ない、画像濃度の安定した、像乱れのない良好な画像が得られた。同様な実験を30°C90%RH・15°C10%RH的环境下で実施したがやはり同様に良好な結果を得た。この時テスト後のドラムは新品とほぼ同じようにきれいな状態であつた。

実施例4

実施例1のスチレン-ブチルメタクリレート-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体の代わりに、T_gが80°C以上のスチレン-アクリロニトリル共重合体を用いることを除いては実施例1と同様（ポリプロピレン分散粒子の平均粒径約1.2 μ ）に行なつたところ良好な結果が得られた。この感光体の硬度は15qであつた。

実施例5

実施例1のポリプロピレンの代わりに重量平均分子量48,000沸点n-ヘキサン抽出分40重量パーセントのエチレン-プロピレン共重合体の熱変成物を用いることを除いては、実施例1と同様に行なつたところ、良好な結果が得られた。このトナー中のエチレン-プロピレン共重合体熱変成物の分散粒子の平均径は0.08 μ mであつた。また、このトナーの動摩擦係数は、0.20であつた。

実施例6

ポリプロピレンを7部添加することを除いては実施例2と同様に行なつたところ、良好な結果であつた。このトナー中のポリプロピレンの分散粒子の平均径は2.8 μ mであつた。また、このトナーの動摩擦係数は0.45であつた。

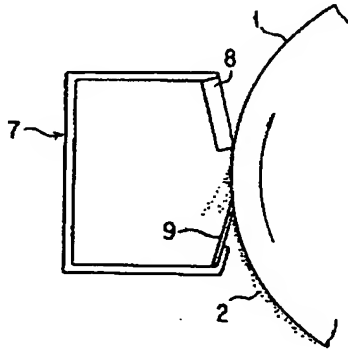
実施例7

実施例1のメタクリル酸メチルースチレン共重合体の代わりにポリメタクリル酸メチルを用いた感光体を使用し、実施例-1と同様に実施したところ各々の異なる環境下で良好な結果を得た。この感光体の硬度は38gであった。

比較例1

実施例1で二軸押出機の混練条件を混練温度195℃、ローター回転数90rpmに変え、トナー中のポリプロピレンの分散粒子の平均径が4.5μmとなつたトナーを用いたところ、高温高湿下でランニングテストを行なつたところ、著しい像の乱れが生じ、ランニング後感光体に傷が多数発生した。

【第1図】



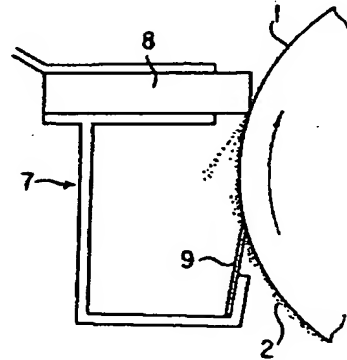
*〔発明の効果の概略〕

本発明においては、トナー粒子中に分散せしめたポリアルキレンの平均粒径を3μm以下に制御することで、感光体に傷つけることなく、感光体上の低抵抗物質および転写後に残存するトナーを除去することを可能とし、また、感光体へのトナーの付着及び融着を防止することができるものである。

【図面の簡単な説明】

第1図および第2図は、本発明のトナーを用いたクリーニング装置の1例を模式的に示す図であつて、図中、1は感光体、2は転写後に残存するトナー、7はクリーニング装置、8はクリーニング部材、9は捕集部材を表わす。

【第2図】



フロントページの続き

(72)発明者 今井 栄一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(56)参考文献 特開 昭54-119928(JP,A)